

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06019220 A**

(43) Date of publication of application: **28.01.94**

(51) Int. Cl. **G03G 9/13**
G03G 9/12

(21) Application number: **04178519**

(22) Date of filing: **06.07.92**

(71) Applicant: **DAINIPPON PRINTING CO LTD**

(72) Inventor: **HIGUCHI YOICHI**
TAKEGAWA FUMIYASU

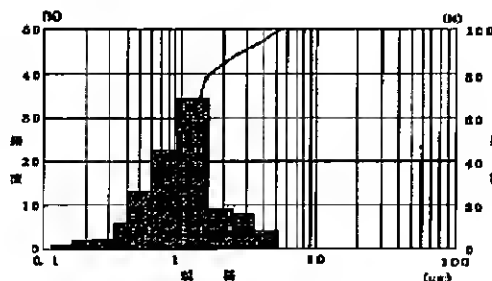
(54) **WET TONER AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a wet toner with the diameter of the resin grain being of the submicron order, having an extremely narrow grain diameter distribution, without need for ball milling, etc., and with the resin grains excellently dispersed in the toner.

CONSTITUTION: This wet toner consists of an olefinic resin grain having a carboxyl group or an ester group, a colorant, the trimer to decamer of a hydroxycarboxylic ester and a liq. aliphatic hydrocarbon. A charge control agent compatible with the polyester and liq. aliphatic hydrocarbon is added to the toner, and the toner contains a large-structure carbon black having 10-100nm particle diameter, 2200m²/g specific surface by the BET method, 50-200ml/100g DBP oil absorption and 3.0-8.0 surface pH.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-19220

(43)公開日 平成6年(1994)1月28日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G 0 3 G 9/13
9/12

G 0 3 G 9/ 12

3 2 1

3 1 1

審査請求 未請求 請求項の数4(全12頁)

(21)出願番号 特願平4-178519

(22)出願日 平成4年(1992)7月6日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 日口 洋一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 竹川 文靖

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

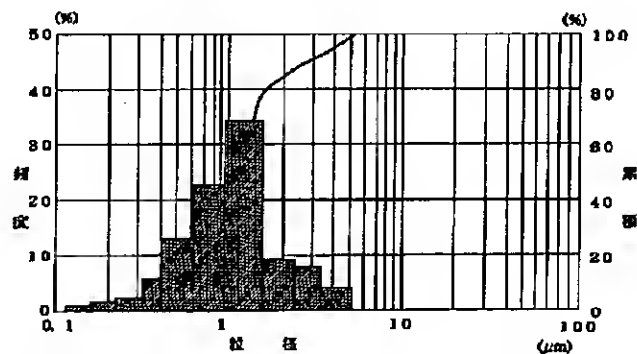
(74)代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54)【発明の名称】 湿式トナー及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】 カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子と着色剤とヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルと液状脂肪族炭化水素とからなる湿式トナーにおいて、該ポリヒドロキシカルボン酸エステル、液状脂肪族炭化水素と相溶性を有する電荷調整剤、着色剤としてストラクチャーが大きなカーボンブラックを有する湿式トナーであり、カーボンブラックとして粒子径10～100nm、BET法による比表面積が200m²/g以下、DBP吸油量が50～200ml/100g、表面pH3.0～8.0の物性のものを用いた。

【効果】 樹脂粒子の粒径がサブミクロン単位で、かつ粒径分布の極めて狭いものであり、ボールミリング操作等を必要としないものである。また、湿式トナー中において、樹脂粒子の分散状態が良好に維持され、劣化のない湿式トナーである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子と着色剤とヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとするポリヒドロキシカルボン酸エステルと液状脂肪族炭化水素とからなる湿式トナーにおいて、ヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステル、液状脂肪族炭化水素と相溶性を有する電荷調整剤、着色剤としてストラクチャーが大きなカーボンブラックを有することを特徴とする湿式トナー。

【請求項2】 カーボンブラックが粒子径10～100nm、BET法による比表面積が30～260m²/g、DBP吸油量が45～200ml/100g、表面pH3.0～8.0の物性を有することを特徴とする請求項1記載の湿式トナー。

【請求項3】 電荷調整剤がコバルト、マンガン、ジルコニウム、イットリウム、ニッケルから選ばれるジアルキルスルホコハク酸の遷移金属塩であることを特徴とする請求項1記載の湿式トナー。

【請求項4】 カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子と着色剤とヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとするポリヒドロキシカルボン酸エステルと液状脂肪族炭化水素とからなる湿式トナーの製造方法において、粒子成分の分散媒体として使用する液状脂肪族炭化水素に加熱下でカルボキシル基またはエステル基を有するオレフィン系樹脂を溶解し、ヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルとともにカーボンブラックを分散した溶媒を混合したのちに、溶液の温度を低下させることによって、トナー粒子を析出することを特徴とする湿式トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は静電的潜像を、絶縁性の液体中に分散したトナーによって現像する湿式トナー及びその製造方法に関し、特にカルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂粒子とともに、特定の物性のカーボンブラックが電気絶縁性液体中に分散している湿式トナーであって、電子写真用、静電印刷用、情報記録用として適した湿式トナー及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 静電的に帯電した光半導体上を光によって露光して形成した静電的潜像を電気絶縁性液体中に分散した着色材等からなるトナー粒子によって現像し、必要に応じて得られた画像を転写する湿式トナーを用いた電子写真方法による像の形成方法はよく知られている。また、電子写真方法を用いて平版印刷版に画線部を形成する方法は、オフセット印刷による軽印刷分野において広く用いられている。この方法は、一般に導電処理

紙表面に光導電性酸化亜鉛粉末をバインダー樹脂と共に塗布して作製した平版印刷用原版を帯電の後に画像を露光し、電子写真用トナーで潜像を現像後、定着し、更に非画線部の親水処理を行なうことにより平版印刷版を得る方法である。

【0003】 従来、この種の電子写真用トナーとして使用される湿式トナーは、電気絶縁性液体とそれに分散した粒径0.1～1μmの着色剤粒子とからなり、該電気絶縁性液体中に着色剤粒子の分散、定着、荷電制御を目的とした樹脂を溶解させたものが使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 この種の湿式トナーは、粒径が小さいため解像性に優れるという長所を有するが、トナー粒子の定着が溶媒中に溶解した樹脂の乾燥固着によるため印刷原版との接着性が悪く、更に画線部自体の凝集力が小さいため、印刷中に刷版の画線部がとれやすく、耐刷力に弱いという欠点がある。

【0005】 本発明者は、樹脂としてカルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂を使用し、該樹脂に対する溶解性の温度依存性が高い溶媒に加熱溶解して樹脂溶液とした後、該樹脂溶液を冷却して樹脂粒子を析出させて、湿式トナーとすることにより、粒径分布の狭い樹脂粒子を得ることができ、これにより耐刷力に優れると共に、転写性に優れ、解像性のよい湿式トナーとなることを見出し、先に出願したが、粒径分布の更に狭い樹脂粒子からなり、また画像流れやつぶれ、べた面が均一な濃度で得られる湿式トナーが求められており、析出する樹脂粒子を、サブミクロン単位でかつその粒径分布を更に狭いものとするとともに良好な画像が得られる湿式トナー及びその製造方法の提供を課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の湿式トナーは、カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂（以下、単にオレフィン系樹脂という）粒子と着色剤とヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルと液状脂肪族炭化水素とからなる湿式トナーにおいて、ヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステル、液状脂肪族炭化水素と相溶性を有する電荷調整剤、着色剤としてストラクチャーが大きなカーボンブラックを有する湿式トナーである。また、本発明の湿式トナーは、粒子成分の分散媒体として使用する液状脂肪族炭化水素に加熱下でカルボキシル基またはエステル基を有するオレフィン系樹脂を溶解し、ヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3～10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルを分散した溶媒を混合したのちに、溶液の温度を低下させることによって、トナー粒子を造粒するものである。

【0007】 ストラクチャーすなわち炭素粒子の一次粒子の集合した凝集体の構造が大きなカーボンブラックと

しては粒子径10~100nm、BET法比表面積が30~260m²/g、DBP吸油量45~200ml/100g、表面pH3.0~8.0の表面物性を有するカーボンブラックを用いることが好ましい。

【0008】また、ヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3~10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルを分散する溶媒はテトラヒドロフラン（THF）等の芳香族系の溶媒を用いることが好ましい。

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】オレフィン系樹脂としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましい。エチレン-酢酸ビニル共重合体としては、商品名で挙げると、東ソー（株）製ウルトラセン・シリーズ、例えば510X、515F、530、537、537L、537S、525、520F、540、540F、541、541L、625、630、630F、682、627、631、633、680、681、635、634、710、720、722、725、751、750、780等、住友化学工業（株）製スミテート・シリーズ、例えばDD-10、HA-20、HC-10、HE-10、KA-10、KA-20、KA-31、KC-10、KE-10、MB-11、RB-11等、三井デュポンケミカル（株）製エバフレックス・シリーズ、例えば45X、Y-W、150、210、220、250、260、310、360、410、420、450、460、550、560等、日本合成工業（株）ソアグレン・シリーズ、例えばBH、CH、CI、DH等、同ソアレックスシリーズ、例えばRBH、RCH、RDI等、武田薬品工業（株）デュミラン・シリーズ、例えばデュミランD-219、D-229、D-251S、C-2280、C-2270、C-1590、C-1570、C-1550等が挙げられる。また、三菱油化（株）製ユカロン-エバ、米国デュポン社製エルパックス等を使用できる。

【0011】その他、ポリオレフィン樹脂を変性しカルボキシル基を導入したもの、一例を商品名で挙げると、日本石油化学（株）製Nポリマー、東燃石油化学（株）製東燃CMP-HAシリーズ、三菱油化（株）製MODIC、住友精密化学工業（株）製ザイクセン、三井東圧化学工業（株）製ロンプライ、三井石油化学工業（株）製アドマー等、また、エチレンとアクリル酸との共重合体としては、商品名で挙げるとダウケミカル社製ダウEAAコポリマー、三菱油化（株）ユカロンEAA、三井・デュポンポリケミカル（株）ニュクレル、住友化学（株）アクリフト等、更に、エチレンとアクリル酸又はメタアクリル酸との共重合体、或いは更にそれらを架橋させたいわゆるアイオノマー、商品名で挙げると米国デュポン社製サーリン、三井・デュポンポリケミカル（株）製ハイミラン、旭化成（株）製コーボレンラテックス等、BASF社EVA1ワックス、また、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体の部分ケン化物、商品名で挙げると、武田薬品工業（株）製デュミラン等、エチレンとアクリル酸エステルとの共重合体、商品名で挙げると日本ユニカー（株）製DPD-6169等、更にカルボキシル性のカルボニル基を含有するポリオレフィン系樹脂等を挙げることができ、これらの樹脂を1種若しくは2種以上を混合して使用することができる。

【0012】次に、オレフィン系樹脂に対する溶媒は、加温時に樹脂を溶解し、常温では溶解しないもの、あるいは常温で溶解し、冷却することにより不溶化せしめるなど、溶解性に温度依存性を与える溶媒であれば良いが、とくに湿式トナーを分散する溶剤として使用する炭化水素系の溶剤を用いることによって、湿式トナーの製造工程において、析出した粒子と樹脂の溶解に使用する溶媒を分離したり、樹脂の溶解に使用する溶媒と湿式トナーの溶剤とを置換する等の工程を設ける必要がない。

【0013】液状の脂肪族炭化水素としては、例えばn-パラフィン系炭化水素、iso-パラフィン系炭化水素、またはその混合物、ハロゲン化脂肪族炭化水素等が挙げられる。特に好ましくは分岐鎖脂肪族炭化水素であり、例えばエクソン社製のアイソパーG、アイソパーH、アイソパーK、アイソパーL、アイソパーM、アイソパーV等を使用することが好ましい。これらは、カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂に対して常温ではほとんど溶解性を有しないものであり、例えばアイソパーHに対する樹脂の溶解性は、25℃と65℃での溶解度差が0.001g/溶媒ml以下である。

【0014】これらの液状の脂肪族炭化水素を溶媒として、カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン系樹脂を溶解する場合には、溶媒の温度を70℃以上の温度とする必要があるが、樹脂を溶解させるための加温条件は、樹脂の溶解に必要な最低の温度であればよく、必要以上に加温することは溶媒からの揮発量を大きくするなどの問題が生じるので、溶媒の温度は110℃以下とすることが好ましい。溶媒と樹脂の総和に占める樹脂の溶解量は任意で良いが、樹脂比率が高すぎると、樹脂粒子の析出工程において樹脂粒子が相互に接触し、ゲル状の塊となる恐れがあるため1~80重量%の範囲とするとよい。

【0015】また、液状の脂肪族炭化水素は、電気絶縁性液体であって10¹⁰Ω・cm以上の体積抵抗を有し、湿式トナーにおける電気絶縁性を高めることを目的として使用されるものであり、また湿式トナー成分に対する溶解力が比較的小さいことが要求され、これにより湿式トナーとしての劣化が防止される。

【0016】樹脂中におけるカーボンブラックの含有量は、樹脂重量に対して0.0001~2000重量%の範囲で任意に選択しうるが、オフセット印刷と同等の連続階調を再現するためには、被転写体への転写後の光学反射濃度が0.7以上あることが必要であり、1.0以上あることが望ましい。光学反射濃度を0.7以上とするには、上記と同様の重量基準で10~150重量%となる。上記の範囲を越えると現像後、形成画像の光学反射濃度が低下するとともに、地汚れを生じやすくなる。

【0017】着色剤として使用するカーボンブラックは、ストラクチャーが大きなカーボンブラックであり、

二次凝集状態で粒径 $30 \sim 150 \mu\text{m}$ の粉末状のものであり、とくに粒子径 $10 \sim 100 \text{nm}$ 、BET法比表面積が $30 \sim 260 \text{m}^2/\text{g}$ 以下、DBP吸油量 $45 \sim 200 \text{ml}/100 \text{g}$ 、表面pH3.0～8.0の表面物性を有するカーボンブラックを用いることが好ましい。

【0018】カーボンブラックは、樹脂との混合比が所定の割合となるように、樹脂を加熱溶解させて着色剤を混合した後、溶媒中に分散・溶解させてもよいし、また樹脂とカーボンブラックを別々に溶媒に溶解または超音波分散等により分散させたのち、混合してもよく、また樹脂溶液中にカーボンブラックを分散させてもよい。

【0019】また、電荷調整剤としてジアルキルスルホコハク酸金属塩、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸カルシウム、ナフテン酸ジルコニウム、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉄、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸クロム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸マグネシウム、オクチル酸マンガン、オクチル酸カルシウム、オクチル酸ジルコニウム、オクチル酸鉄、オクチル酸鉛、オクチル酸コバルト、オクチル酸クロム、オクチル酸亜鉛、オクチル酸マグネシウム、ドデシル酸マンガン、ドデシル酸カルシウム、ドデシル酸ジルコニウム、ドデシル酸鉄、ドデシル酸鉛、ドデシル酸コバルト、ドデシル酸ニッケル、ドデシル酸クロム、ドデシル酸亜鉛、ドデシル酸マグネシウム等の金属石鹸、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸バリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、レシチン、セハリン等の磷脂質、*n*-ドデシルアミン等の有機アミン類等を好ましく添加しうる。特に、ジアルキルスルホコハク酸の遷移金属塩（コバルト、マンガン、ジルコニウム、イットリウム、ニッケル等）を使用することが望ましい。添加量は、電荷調整効果を示す最低限の量でよいが、通常、電気絶縁性液体中で0.01～50重量%とするのがよい。

【0020】電荷調整剤は、樹脂溶液、カーボンブラック分散液、及びそれらの混合液、また造粒工程、最終の湿式トナー中いずれの段階で添加してもよいが、樹脂溶液中に添加するのが好ましい。これにより、使用可能な電荷調整剤が電気絶縁性液体により限定されないという利点がある。すなわち、電荷調整剤は電気絶縁性液体の電気抵抗を著しく低下させるため、電気絶縁性液体中の存在量はなるべく少ない方が望ましい反面、トナー粒子に確実に電荷調整剤を吸着させるために、電気絶縁性液体中の電荷調整剤濃度は高い方が望ましく両者の条件は相反する。しかしながら、樹脂溶液中に電荷調整剤を添加してトナー粒子への吸着を十分行わしめることによって電気絶縁性液体中の電荷調整剤の量を十分に低い値に保持することが可能となる。

【0021】次に、ポリヒドロキシカルボン酸エステルについて説明する。

【0022】ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、造粒工程に添加されると得られる樹脂粒子が粒度分布の揃ったものが得られることから、造粒調整機能を有し、更に、湿式トナー中において樹脂粒子と親和性を有することから分散剤としての機能も有することが見いだされた。

【0023】重合原料であるヒドロキシカルボン酸エステルは、式 $\text{HO}-\text{X}-\text{COOH}$ のエステル等の誘導体であり、式中Xは少なくとも12の炭素原子を含む2価の飽和または不飽和の脂肪族炭化水素、または少なくとも6個の炭素原子を含む2価の芳香族炭化水素で、またヒドロキシ基とカルボキシル基との間には少なくとも4個の炭素原子がある。このようなヒドロキシカルボン酸誘導体として好ましいものは、例えば12-ヒドロキステアリン酸メチルエステル、12-ヒドロキステアリン酸エチルエステル等のヒドロキシカルボン酸アルキルエステル、12-ヒドロキシカルボン酸リチウム、12-ヒドロキシカルボン酸アルミニウム等のヒドロキシカルボン酸の金属塩、またヒドロキシカルボン酸アマイド、硬化ヒマシ油等が挙げられる。

【0024】ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、ヒドロキシカルボン酸エステルを少量のアミン類もしくは触媒の存在下、部分鹸化することにより重合させて得られるもの、その重合形態として分子間でのエステル化によるもの、また分子内でのエステル化によるもの等の種々の形態のものを含有するものである。本発明におけるポリヒドロキシカルボン酸エステルは、ヒドロキシカルボン酸エステルの3～10量体が好ましく、淡灰褐色のワックス状物質である。ポリヒドロキシカルボン酸エステルは、その重合度が3より小さいか、または10より大きいと、液状の脂肪族炭化水素と相溶性がなく、造粒工程に使用しても樹脂粒子の粒度分布は所期のものは得られない。ポリヒドロキシカルボン酸エステルの添加量は、特に限定されないが、樹脂重量あたり0.01～200重量%の割合で使用される。

【0025】ポリヒドロキシカルボン酸エステルは樹脂溶液、あるいは顔料分散液中に添加してもよく、またポリヒドロキシカルボン酸エステルのミセルを形成する溶液中に混合、さらには超音波によって分散してもよく、造粒工程で添加してもよい。

【0026】本発明の造粒工程は、樹脂溶液、ポリヒドロキシカルボン酸エステル、カーボンブラック、電荷調整剤等をの原料を攪拌混合した後に液状脂肪族炭化水素からなる電気絶縁性液体中に投入することにより行なわれる。造粒工程では攪拌しなくてもよいが、好ましくは攪拌及び／又は超音波照射等の分散手段により、析出する樹脂粒子の分散を良くすることが望ましい。冷却速度についてはドライアイス、液体窒素等を使用して急冷しても、また冷却した電気絶縁性液体に投入してもよく、また自然放冷してもよい。樹脂溶液は電気絶縁性液体中

に投入されると、樹脂溶液の温度差による樹脂粒子の析出と同時に、樹脂に対する溶媒である電気絶縁性液体との溶解度差により樹脂粒子が析出するものである。

【0027】この造粒工程において、ポリヒドロキシカルボン酸エステルは電気絶縁性液体に相溶性を有し、他方樹脂粒子と強い親和性を有するので、析出する樹脂粒子は、その粒径がサブミクロン単位のものが得られ、かつ粒度分布の狭いもの得られるものと考えられる。すなわち、得られる粒子の粒径は0.1~10 μ mの範囲で、かつ平均粒径を示す D_{50} が0.6~0.8 μ mの単一ピークを示し、従来の方法で必要とされていた樹脂粒子のボールミリング操作、分級等を必要としないが、必要に応じてボールミル、ピンミルあるいはジェットミル等の粉碎機にて更に微粉碎しても良いことはいふまでもない。

【0028】次に、樹脂粒子を造粒した後に電気絶縁性液体中から含まれている他の溶媒を除去することが望ましい。その方法としては、静置若しくは遠心分離等の手段により析出樹脂粒子を分離、洗浄して溶媒を除去した後に、電気絶縁性液体濃度を上げてよいし、揮発性の大きな樹脂の溶媒を使用している場合には、自然蒸発法や、面積の大きな容器中において液面に熱風を送る方法、減圧蒸留等の方法によって容易に除去することができる。

【0029】このようにして得られる液体現像剤中の樹脂粒子は、プラス或いはマイナスに帯電している。例えばプラスに帯電しているものは、マイナス帯電で使用する電子写真用感光体、例えば酸化亜鉛／樹脂感光体においてポジ画像を与えるものである。

【0030】電荷調整剤は、樹脂溶液、カーボンブラック分散液、及びそれらの混合液、また造粒工程、最終の湿式トナー中いずれの段階で添加してもよいが、樹脂溶液中に添加するのが好ましい。これにより、使用可能な電荷調整剤が電気絶縁性液体により限定されないという利点がある。すなわち、電荷調整剤は電気絶縁性液体の電気抵抗を著しく低下させるため、電気絶縁性液体中の存在量はなるべく少ない方が望ましい反面、トナー粒子に確実に電荷調整剤を吸着させるために、電気絶縁性液体中の電荷調整剤濃度は高い方が望ましく両者の条件は相反する。しかしながら、樹脂溶液中に電荷調整剤を添加してトナー粒子への吸着を十分行わしめることによって電気絶縁性液体中の電荷調整剤の量を十分に低い値に保持することが可能となる。

【0031】また、本発明で得られる湿式トナーには、その他の添加剤を用いることができる。例えば定着剤として電気絶縁性液体に可溶な各種樹脂、例えば変性或いは未変性のアルキッド樹脂、通常のアクリル樹脂、合成ゴム、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルブチラールを含むポリビニルアセタール、酢酸ビニル樹脂等を添加できる。

【0032】また、本発明で得られる湿式トナーには、分散剤として多くのアニオン系、カチオン系、両性、或いはノニオン系の界面活性剤を添加でき、その他、上記電荷調整剤として使用される脂肪族酸塩、また上記定着剤として使用される合成樹脂等を分散剤として用いることができる。

【0033】本発明による湿式トナーを電子写真用として使用する場合には、紙などの絶縁性の転写対象に対して通常の転写方法、すなわちコロナ転写等の電界転写を行うことはもちろん可能であるが、金属等の導電性の転写対象に対して電子写真用感光体表面から圧力転写法により効率良く転写できる。また、平板印刷版用の基板に本発明のトナーを転写することにより平板印刷版に耐刷力の高い画線部を形成することができる。これはトナー中の樹脂粒子に含まれるカルボキシル基又はエステル基におけるカルボニル基の存在により、紙、プラスチック、金属などとの接着性が向上するものと考えられること、また樹脂粒子の存在によりもたらされる適度な柔軟性が印刷時の衝撃を吸収するためと考えられる。

【0034】

【作用】本発明は、加熱によって溶解した樹脂溶液を電気絶縁性液体中に投入、冷却して樹脂粒子を析出させる造粒工程において、ヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3~10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在させるとともに、着色剤として高ストラクチャー型のカーボンブラックを使用している。ポリヒドロキシカルボン酸エステルは電気絶縁性液体との相溶性、樹脂粒子との親和性を有するとともに、造粒調整機能を有しているが、このポリヒドロキシカルボン酸エステルの特性と特定の物性を有するカーボンブラックを用いることによって、析出する樹脂粒子の粒径はサブミクロン単位で、かつ粒径分布の極めて狭いものを得ることができ、ボールミリング操作等を必要とせず、容易に湿式トナーを製造し得るものである。

【0035】また、得られた湿式トナーは、ポリヒドロキシカルボン酸エステルが単に造粒調整機能のみでなく、樹脂粒子との親和性から電気絶縁性液体中に樹脂粒子を安定して分散させる機能をも有しており、湿式トナー中で樹脂粒子が分散状態を安定して維持し、劣化のない湿式トナーとなり、安定した着色画線が形成できるトナーを得ることが可能となるものである。以下、本発明の実施例を示すが、実施例中で使用する電荷調整剤の調製法は次の通りである。

① ジアルキルスルホコハク酸コバルトの調製法。ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（和光純薬（株）製、Aerosol OT）25重量部をテトラヒドロフラン100重量部と混合し、50℃に加熱攪拌して溶解させた後、硝酸コバルト13重量部をテトラヒドロフラン30重量部とメタノール5部からなる混合溶媒に溶解させた溶液を添加し、50℃で30分間、加熱攪拌し、白色塩を沈澱

させた。この白色塩を濾去し、薄紫色の濾液をエバポレーターを使用して濃縮し、薄赤紫色の固形物であるジアルキルスルホコハク酸コバルトを10.9重量部(収率81%)得た。アイソパーG(エクソン社製)に対する25℃での溶解度は0.2g/溶媒mlである。

【0036】② ジアルキルスルホコハク酸イットリウムの調製法。上記ジアルキルスルホコハク酸コバルトの調製法において、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウムの使用量を75重量部とし、硝酸コバルトに代えて硝酸イットリウムを同量使用して反応させ、ジアルキルスルホコハク酸イットリウムを収率45%で得た。アイソパーG(エクソン社製)に対する25℃での溶解度は0.2g/溶媒mlである。

【0037】③ ジアルキルスルホコハク酸ニッケルの調製法。上記ジアルキルスルホコハク酸コバルトの調製法において、硝酸コバルトに代えて硝酸ニッケル・6水和物(和光純薬(株)製)を同量使用して反応させ、ジアルキルスルホコハク酸ニッケルを収率82%で得た。一部析出された緑色微結晶は熱濾過により取り除いた。アイソパーG(エクソン社製)に対する25℃での溶解度は0.1g/溶媒mlである。

【0038】

【実施例】

実施例1

200ml丸底フラスコ中にEVA(エチレンービニルアセテート共重合体、三井デュポンポリケミカル(株)製エバフレックス250)3g、電荷調整剤としてテトラ-2-エチルスルホコハク酸コバルト200mg、溶媒としてアイソパーG(エクソン社製)100mlを混合し、70℃で1時間加熱攪拌し、樹脂を溶解させ、樹脂溶液を調製した。

【0039】一方、別の容器に、カーボンブラック顔料#50(三菱化成(株)製 粒径 $2.8\mu\text{m}$ 、比表面積 $103\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $65\text{ml}/100\text{g}$ 、表面pH6.0)を2gとポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル(伊藤製油(株)製、3量体、酸価40.8~42.8、鹼化価196.9~197.7、重量平均分子量1200、色相(ガードナー・ヘリゲ-)6~7、淡灰褐色のワックス)95mgと超音波ホモジナイザーを使用し、テトラヒドロフラン60ml中に混合分散させた。分散混合した液を樹脂溶液のフラスコ中に一度に投入しさらに70℃で1時間攪拌混合し塗料液とした。得られた塗料液を室温放置下で60℃まで温度を下げた後、5℃に冷却したアイソパーG(エクソン社製)100ml中に投入し、超音波ホモジナイザーを使用し、樹脂粒子を析出させた。造粒後、バットに液を広げて表面に加熱空気を吹き付けて溶媒として使用したテトラヒドロフランを蒸発して除去した。

【0040】マイクロトラック-1ISRA型(日機装(株)製)により樹脂粒子の粒度分析をしたところ、樹

脂粒子は、0.17~5.27 μm の粒度幅で、平均粒径 D_{50} が1.12 μm のシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。図1に粒径を横軸に対数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。

【0041】また、樹脂粒子にはポリヒドロキシカルボン酸エステルが付着していることを赤外吸収スペクトル測定、即ち $3800\sim 3200\text{cm}^{-1}$ のOH基伸縮振動領域の定量及びカルボン酸エステルにおけるカルボニル基の $1760\sim 1770\text{cm}^{-1}$ のピーク位置変化により確認した。

【0042】この湿式トナーをアイソパーG(エクソン社製)で希釈し、印刷濃度1%に調整して現像液として以下の現像工程に使用した。現像工程は、静電記録紙(DScanセイコー電子(株)製、静電プロッター、EP-4010用)上に、表面電荷 $150\text{V}\sim 50\text{V}$ までの種々の静電パターンを形成させた後、上記で調製した湿式トナーを使用し、ローラ現像機により現像印刷した。現像機速度は2.6m/分および10m/分で行った。

【0043】また、トナー特性として、その電気泳動性を評価するために、微小電流計(アドバンテック(株)製)とHIGH VOLTAGE SOURCE MEASURE UNIT(KEITHLEY社製237)を使用し、1cmの間隔でセル内に固定した縦40mm、横35mmの2枚の銅板を電極とし、電極間に現像液を充たすとともに、この電極間に1000Vの直流を印加した。初期電流値および電気泳動評価を行った。印刷物のOD値は、マクベスRD914(マクベス(株)製)を使用し、光学的反射濃度(OD値)を測定した。

【0044】現像特性は、負極性を示し、OD値1.1、初期電流値1021nAで60秒通電後の電流値は685nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値(Q/m、単位 $\mu\text{C}/\text{g}$)は400であり、初期電流値と60秒後電流値との差およびQ/m値が大きくトナーの電気泳動性が優れるものである。更に、印刷適性については、画像流れやつぶれもなく良好な印字物が得られ、ベタ面も均一な印字物が得られた。

【0045】実施例2

200ml丸底フラスコ中にEVA(エチレンービニルアセテート共重合体、三井デュポンポリケミカル(株)製エバフレックス450)3g、電荷調整剤としてテトラ-2-エチルスルホコハク酸コバルト200mg、溶媒としてアイソパーG(エクソン社製)100mlを混合し、70℃で1時間加熱攪拌し、樹脂を溶解させて樹脂溶液を調製した。

【0046】一方、別の容器に、カーボンブラック顔料MA100(三菱化成(株)製 粒子径22nm、BET法比表面積を $134\text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $100\text{ml}/100\text{g}$ 、pH3.5)を2gとポリ-12-ヒド

ロキシステアリン酸メチルエステルメチル（伊藤製油（株）製、3量体、酸価40.8~42.8、鹼化価196.9~197.7、重量平均分子量1200、色相（ガードナー・ヘリゲイ）6~7、淡灰褐色のワックス）95mgと超音波ホモジナイザーを使用し、テトラヒドロフラン60ml中に混合分散させた。

【0047】次いで、実施例1と同様にして樹脂粒子を析出させた。析出した樹脂粒子について、粒度分析をしたところ、樹脂粒子は、0.17~3.73 μ mの粒度幅で、平均粒径 D_{50} が1.34 μ mの、シャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。図2に粒径を横軸に対数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。

【0048】又、実施例1同様に湿式トナーとしての評価を行った。現像特性は、負極性を示し、OD値1.3、初期電流値1063nAで60秒通電後の電流値は905nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値（Q/m、単位 μ C/g）は300であり、初期電流値と60秒後電流値との差およびQ/m値が大きくトナーの電気泳動性が優れるものである。更に、印刷適性については、画像流れやつぶれもなく良好な印字物が得られ、ベタ面も均一な印字物が得られた。

【0049】実施例3

200ml丸底フラスコ中にEVA（エチレンービニルアセテート共重合体、三井デュポンポリケミカル（株）製エバフレックス450）3g、電荷調整剤としてテトラ-2-エチルスルホコハク酸コバルト200mg、溶媒としてアイソパーG（エクソン社製）100mlを混合し、70℃で1時間加熱攪拌し、樹脂を溶解させて樹脂溶液を調製した。

【0050】一方、別の容器に、カーボンブラック顔料2200B（三菱化成（株）製 粒子径18nm、BET法比表面積を210m²/g、DBP吸油量45ml/100g、pH3.0）を2gとポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル（伊藤製油（株）製、3量体、酸価40.8~42.8、鹼化価196.9~197.7、重量平均分子量1200、色相（ガードナー・ヘリゲイ）6~7、淡灰褐色のワックス）95mgと超音波ホモジナイザーを使用し、テトラヒドロフラン60ml中に混合分散させた。

【0051】次いで、実施例1と同様にして樹脂粒子を析出させた。析出した樹脂粒子について、粒度分析をしたところ、樹脂粒子は、0.66~14.92 μ mの粒度幅で、平均粒径 D_{50} が4.40 μ mのシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していたが、粒度分布がやや大きな方にかたよってくる。図3に粒径を横軸に対数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。

【0052】又、実施例1同様に湿式トナーとしての評価を行った。現像特性は、負極性を示し、OD値1.

3、初期電流値2651nAで60秒通電後の電流値は1983nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値（Q/m、単位 μ C/g）は300であり、初期電流値と60秒後電流値との差およびQ/m値が大きくトナーの電気泳動性が優れるものである。更に、印刷適性については、画像流れやつぶれもなく良好な印字物が得られ、ベタ面も均一な印字物が得られた。

【0053】実施例4

カーボンブラックとしてカーボンブラック顔料#970（三菱化成（株）製粒子径16nm、BET法比表面積を250m²、DBP吸油量80ml/100g、pH3.5）を2g用いた点を除いて、実施例1と同様にして樹脂粒子を析出させた。

【0054】次いで、実施例1と同様にして樹脂粒子を析出させた。析出した樹脂粒子について、粒度分析をしたところ、樹脂粒子は0.17~1.69 μ mの粒度幅で、平均粒径 D_{50} が0.36 μ mのシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。図4に粒径を横軸に対数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。

【0055】又、実施例1同様に湿式トナーとしての評価を行った。現像特性は、負極性を示し、OD値0.66、初期電流値7291nAで60秒通電後の電流値は1328nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値（Q/m、単位 μ C/g）は100であり、初期電流値と60秒後電流値との差およびQ/m値が大きくトナーの電気泳動性が優れるものである。更に、印刷適性については、画像流れやつぶれもなく良好な印字物が得られ、ベタ面も均一であった。

【0056】実施例5

実施例1のカーボンブラックをカーボンブラック顔料MA100（三菱化成（株）製 粒子径22nm、BET法比表面積を134m²/g、DBP吸油量100ml/100g、pH3.5）を2g使用した点を除いて実施例1と同様にして樹脂粒子を製造した。

【0057】次いで、析出した樹脂粒子について、粒度分析をしたところ、樹脂粒子は0.17~2.63 μ mの粒度幅で、平均粒径 D_{50} が0.71 μ mのシャープで単一ピークのスペクトル分布を有していた。図5に粒径を横軸に対数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。

【0058】又、実施例1同様に湿式トナーとしての評価を行った。現像特性は、負極性を示し、OD値1.5、初期電流値5789nAで60秒通電後の電流値は2480nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値（Q/m、単位 μ C/g）は500以上であり、初期電流値と60秒後電流値との差およびQ/m値が大きくトナーの電気泳動性が優れるものである。更に、印刷適性については、画像流れやつぶれもなく良好な印字物が得られ、ベタ面も均一な印字物が得られた。

【0059】比較例1

ポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステルを使用しなかった点を除いて実施例1と同様に樹脂粒子を製造した。

【0060】次いで、実施例1と同様にして樹脂粒子を析出させた。析出した樹脂粒子について、粒度分析をしたところ、樹脂粒子は、 $0.17 \sim 60.0 \mu\text{m}$ の粒度幅で、平均粒径 D_{50} が $7.37 \mu\text{m}$ の、粒度分布が広い樹脂粒子であった。図6に粒径を横軸に対数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。

【0061】得られた樹脂粒子から実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、負極性を示し、OD値0.31、初期電流値310 nAで60秒通電後の電流値は208 nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値(Q/m 、単位 $\mu\text{C/g}$)は20であり、初期電流値と60秒後電流値との差および Q/m 値が小さく、トナーの電気泳動性が劣るものであった。更に、印刷適性については、画像形成は可能であったが、画像流れが生じた。さらに、ベタ面は不均一な印字物であった。

【0062】比較例2

実施例1の電荷調整剤であるテトラ-2-エチルスルホコハク酸コバルトを用いなかった点を除いて、実施例1と同様の条件で樹脂粒子を製造した。得られた樹脂粒子から実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、双極性を示し、負の潜像を正極性で現像した場合の方が現像特性が良い。OD値0.51、初期電流値21 nAで60秒通電後の電流値は5 nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値(Q/m 、単位 $\mu\text{C/g}$)は40であり、初期電流値と60秒後電流値との差および Q/m 値が小さく、トナーの電気泳動性が劣るものであった。更に、印刷適性については、画像形成は可能であったが、画像流れ、つぶれの印字物が生じた。さらに、ベタ面は不均一な印字物であった。

【0063】比較例3

樹脂のみを結晶化度、MI値が高いエチレン-ビニルアセテート重合体である住友化学工業(株)製スミテートDB-10を3 g使用した点を除いて実施例1と同様の条件によって樹脂粒子を製造した。

【0064】得られた樹脂粒子から実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、負極性を示し、OD値0.41、初期電流値750 nAで60秒通電後の電流値は650 nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値(Q/m 、単位 $\mu\text{C/g}$)は47であり、初期電流値と60秒後電流値との差および Q/m 値が小さくトナーの電気泳動性は劣っていた。更に、印刷適性については、画像流れが生じ、ベタ面は不均一な印字物が得られた。

【0065】比較例4

樹脂を部分ケン化エチレン-ビニルアセテート共重合体(武田薬品工業(株)製、デュミランシリーズC-2270、鹸化度70%)3 gに変えた点を除いて実施例1と同様の条件で樹脂粒子を製造した。

【0066】得られた樹脂粒子を含有する湿式トナーから実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、負極性を示し、OD値0.54、初期電流値410 nAで60秒通電後の電流値は288 nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値(Q/m 、単位 $\mu\text{C/g}$)は120であり、初期電流値と60秒後電流値との差および Q/m 値が小さくトナーの電気泳動性も劣っていた。更に、印刷適性については、画像の形成は可能であったが、画像流れが生じた。さらにベタ面は不均一な印字物であった。

【0067】比較例5

実施例1のカーボンブラックをカーボンブラック顔料MA7(三菱化成(株)製 粒子径 24 nm 、BET法比表面積を $137 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $65 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、pH3.5)を2 g使用した点を除いて実施例1と同様にして樹脂粒子を製造した。

【0068】得られた樹脂粒子を含有する湿式トナーから実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。

【0069】現像特性は、負極性を示し、OD値0.5、初期電流値1410 nAで60秒通電後の電流値は1328 nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値(Q/m 、単位 $\mu\text{C/g}$)は120であり、初期電流値と60秒後電流値との差および Q/m 値が小さくトナーの電気泳動性も劣っていた。

【0070】更に、印刷適性については、画像の形成は可能であったが、画像流れが生じた。さらにベタ面は不均一な印字物であった。

【0071】比較例6

実施例1のカーボンブラックをストラクチャーが低いカーボンブラック顔料リーガル330(キャボット社 粒子径 25 nm 、BET法比表面積を $94 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $65 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、pH2.5)を2 g使用した点を除いて実施例1と同様にして樹脂粒子を製造した。

【0072】得られた樹脂粒子を含有する湿式トナーから実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、負極性を示し、OD値0.5、初期電流値110 nAで60秒通電後の電流値は88 nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値(Q/m 、単位 $\mu\text{C/g}$)は20であり、初期電流値と60秒後電流値との差および Q/m 値が小さくトナーの電気泳動性も劣っていた。更に、印刷適性については、画像の形成は可能であったが、画像流れが生じた。さらにベタ面は不均一な印字物であった。

【0073】比較例7

実施例1のカーボンブラックをストラクチャーが低いカーボンブラック顔料モーガルL（キャボット社 粒子径24nm、BET法比表面積を138m²/g、DBP吸油量60ml/100g、pH2.5）を2g使用した点を除いて実施例1と同様にして樹脂粒子を製造した。

【0074】得られた樹脂粒子を含有する湿式トナーから実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、負極性を示し、OD値0.4、初期電流値90nAで60秒通電後の電流値は66nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値（Q/m、単位μC/g）は70であり、初期電流値と60秒後電流値との差およびQ/m値が小さくトナーの電気泳動性も劣っていた。更に、印刷適性については、画像の形成は可能であったが、画像流れが生じた。さらにベタ面は不均一な印字物であった。

【0075】比較例8

実施例1のカーボンブラックをカーボンブラック顔料マイクロスブラック（チバガイギー社ロジン処理品 粒子径30nm、BET法比表面積を105m²/g、DBP吸油量35ml/100g、pH3.5）を2g使用した点を除いて実施例1と同様にして樹脂粒子を製造した。次いで、実施例1と同様にして樹脂粒子を析出させた。析出した樹脂粒子について、粒度分析をしたところ、樹脂粒子は、0.24~60.0μmと広い粒度幅で、平均粒径D₅₀が6.12μmの、粒度分布が広い樹脂粒子であった。図7に粒径を横軸に対数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。

【0076】得られた樹脂粒子を含有する湿式トナーから実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、負極性を示し、OD値0.4、初期電流値210nAで60秒通電後の電流値は180nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値（Q/m、単位μC/g）は40であり、初期電流値と60秒後電流値との差およびQ/m値が小さくトナーの電気泳動性も劣っていた。更に、印刷適性については、画像の形成は可能であったが、画像流れが生じた。さらにベタ面は不均一な印字物であった。

【0077】比較例9

実施例1のカーボンブラックをカーボンブラック顔料#2400B（三菱化成（株）製 粒子径15nm、BET法比表面積を260m²/g、DBP吸油量45ml/100g、pH2.0）を2g使用した点を除いて実施例1と同様にして樹脂粒子を製造した。

【0078】得られた樹脂粒子を含有する湿式トナーから実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、負極性を示し、OD値1.24、初期電流値510nAで60秒通電後の電流値は3

25nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値（Q/m、単位μC/g）は120であり、初期電流値と60秒後電流値との差およびQ/m値が小さくトナーの電気泳動性も劣っていた。更に、印刷適性については、画像の形成は可能であったが、画像流れが生じた。さらにベタ面は不均一な印字物であった。

【0079】比較例10

実施例1のカーボンブラックをストラクチャーが低いカーボンブラック顔料#850（三菱化成（株）製 粒子径18nm、BET法比表面積を200m²/g、DBP吸油量80ml/100g、pH8.0）を2g使用した点を除いて実施例1と同様にして樹脂粒子を製造した。

【0080】得られた樹脂粒子を含有する湿式トナーから実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、負極性を示し、OD値0.4、初期電流値130nAで60秒通電後の電流値は66nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値（Q/m、単位μC/g）は100であり、初期電流値と60秒後電流値との差およびQ/m値が小さくトナーの電気泳動性も劣っていた。更に、印刷適性については、画像の形成は可能であったが、画像流れが生じた。さらにベタ面は不均一な印字物であった。

【0081】比較例11

実施例1のカーボンブラックをストラクチャーが低いカーボンブラック顔料#44（三菱化成（株）製 粒子径24nm、BET法比表面積を125m²、DBP吸油量76ml/100g、pH8.0）であるpHが高いものを2g使用した点を除いて実施例1と同様にして樹脂粒子を製造した。

【0082】得られた樹脂粒子を含有する湿式トナーから実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、負極性を示し、OD値0.4、初期電流値107nAで60秒通電後の電流値は93nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値（Q/m、単位μC/g）は23であり、初期電流値と60秒後電流値との差およびQ/m値が小さくトナーの電気泳動性も劣っていた。更に、印刷適性については、画像の形成は可能であったが、画像流れが生じた。さらにベタ面は不均一な印字物であった。

【0083】比較例12

実施例1のカーボンブラックをカーボンブラック顔料#10B（三菱化成（株）製 粒子径84nm、BET法比表面積を28m²/g、DBP吸油量83ml/100g、pH7.0）を2g使用した点を除いて実施例1と同様にして樹脂粒子を製造した。

【0084】得られた樹脂粒子を含有する湿式トナーから実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、負極性を示し、OD値0.4、初期電流値65nAで60秒通電後の電流値は40n

A、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値 (Q/m 、単位 $\mu C/g$) は15であり、初期電流値と60秒後電流値との差および Q/m 値が小さくトナーの電気泳動性も劣っていた。更に、印刷適性については、画像の形成は可能であったが、画像流れが生じた。さらにベタ面は不均一な印字物であった。

【0085】比較例13

電荷調整剤としてジアルキルスルホコハク酸ナトリウム (和光純薬 (株) 製 Aerosol OT (金属部分Na)) の金属置換体塩 (Ca、Ni、Y) を用いた。200ml丸底フラスコ中にEVA (エチレン-ビニルアセテート共重合体、三井デュボンポリケミカル (株) 製エバフレックス250) 3g、電荷調整剤としてY-OT (ヘキサ-2-エチルスルホコハク酸イットリウム) 200mg、溶媒としてテトラヒドロフラン60mlを混合し、温浴下70℃で1時間加熱攪拌し、樹脂を溶解させて樹脂溶液を調製した。

【0086】一方、別の容器に、カーボンブラック顔料2200B (三菱化成 (株) 製 粒子径18nm、BET法比表面積を210m²/g、DBP吸油量45ml/100g、pH3.0) を2gとポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル (伊藤製油 (株) 製、3量体、酸価40.8~42.8、鹼化価196.9~197.7、重量平均分子量1200、色相 (ガードナー・ヘリゲイ) 6~7、淡灰褐色のワックス) 95mgと超音波ホモジナイザーを使用し、アイソパーG (エクソン社製) 100ml中に混合分散させた。

【0087】次いで、実施例1と同様にして樹脂粒子を製造し、得られた樹脂粒子を含有する湿式トナーから実施例1と同様に現像液を調整し、同様に現像特性を評価した。現像特性は、負極性を示し、OD値1.4、初期電流値1060nAで60秒通電後の電流値は704nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値 (Q/m 、単位 $\mu C/g$) は300以上の良好なトナー物性を示した。画像形成は可能で、画像流れ、つぶれもなく良好な印字物が得られた。さらにベタ面は均一な印字物であった。

【0088】Ca、Naの場合もほぼ同様の初期電流値1020nAで60秒通電後の電流値は654nA、 $Q/m=270$ の良好なトナー物性を示した。ただし画像濃度として、OD値の高いものはCo>Y>Ni>Naの順である。Naの場合でOD値0.9であった。

【0089】比較例14

実施例1のポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステルに代えて12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル (単量体) (純正化学 (株) 製特級試薬) をそのまま使用した点を除いて実施例1と同様に造粒後、粒度分析を行ったところ、0.17~60 μm の幅広い分布を示した。平均粒径D₅₀は5.01 μm であった。図8に粒径を横軸に対数で表し、縦軸には頻度を表したヒ

ストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。得られた湿式現像液をアイソパーG (エクソン社製) で希釈し印刷濃度1%に調整した。次いで、初期電流値の測定と電気泳動特性の評価を行った。

【0090】現像特性は、負極性を示し、OD値0.86、初期電流値1291nAで60秒通電後の電流値は905nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値 (Q/m 、単位 $\mu C/g$) は100前後のトナー物性を示した。画像形成は可能であったが画像流れがあった。ベタ面は均一な印字物であった。

【0091】比較例15

実施例1のポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステルに代えてポリ-12-ヒドロキシステアリン酸メチルエステル (10単量体以上混合物) 使用した点を除いて実施例1と同様に造粒後、粒度分析を行ったところ、1.7~60 μm の幅広い分布を示した。平均粒径D₅₀は36.26 μm であった。図9に粒径を横軸に対数で表し、縦軸には頻度を表したヒストグラムおよび累積粒度分布を折れ線で表す。得られた湿式現像液をアイソパーG (エクソン社製) で希釈し印刷濃度1%に調整した。次いで、初期電流値の測定と電気泳動特性の評価を行った。

【0092】現像特性は、負極性を示し、OD値0.91、初期電流値233nAで60秒通電後の電流値は185nA、電極に付着したトナー重量当たりの電荷量値 (Q/m 、単位 $\mu C/g$) は55前後のトナー物性を示した。画像形成は可能であったが画像流れがあった。ベタ面は均一な印字物であった。

【0093】

【発明の効果】湿式トナーにおける樹脂粒子として、カルボキシル基又はエステル基を有するオレフィン樹脂粒子を使用すると、圧力転写性に優れ、常温でも柔軟性を有し、圧力転写に際して感光体表面を傷つけることがないものとでき、また、平板印刷版の画線部とした場合には、画線部自体が適度な弾性を有することとなる。また、直刷り印刷を行った場合には被印刷体である紙の遷移による凹凸を吸収するため一定の印圧で印刷でき非常にめらかな印刷物を得ることができ、又、樹脂粒子の平板印刷版用基板との接着性が良好であるため、充分な耐刷力を得ることができる等の利点がある。

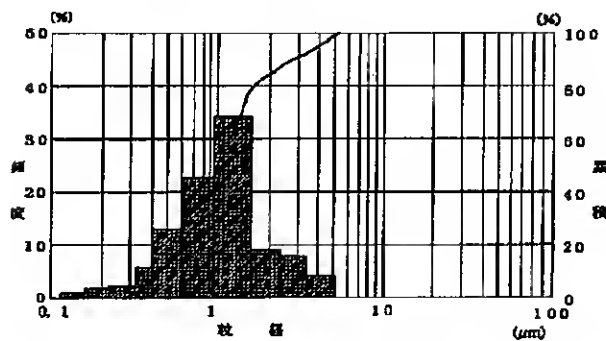
【0094】さらに、本発明は、樹脂に対して溶解性を有する溶媒を使用した樹脂溶液を電気絶縁性液体中に投入、冷却して樹脂粒子を析出させる造粒工程において、ヒドロキシカルボン酸エステルをモノマーとする3~10量体のポリヒドロキシカルボン酸エステルを存在させるとともに、着色剤として特定の物性を有する高ストラクチャー型のカーボンブラックを用いるものであり、ポリヒドロキシカルボン酸エステルは電気絶縁性液体と相溶性を有し、かつ樹脂粒子との親和性を有することにより、造粒調整機能を示すことにより、析出する樹脂粒子

の粒径はサブミクロン単位で、かつ粒径分布の極めて狭いものが得られ、ボールミリング操作等を必要とせず、容易に湿式トナーを製造しえるものである。

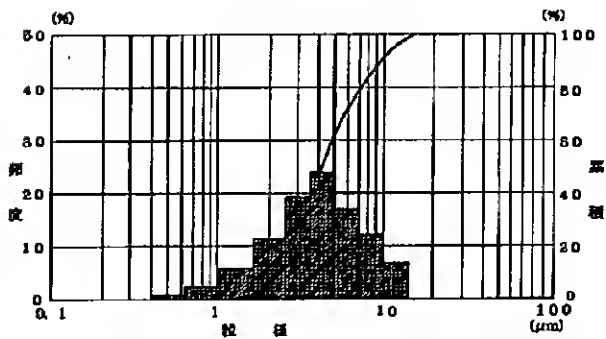
【0095】また、得られた湿式トナーは、ポリヒドロキシカルボン酸エステルが単に造粒調整機能のみでなく、樹脂粒子との親和性から電気絶縁性液体中に樹脂粒子を安定して分散させる機能をも有しており、湿式トナー中で樹脂粒子が分散状態を安定して維持し、劣化のない湿式トナーとなり、コンクトナー化が可能となるものである。

【図面の簡単な説明】

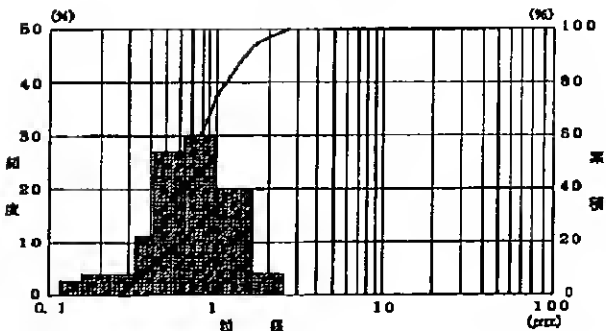
【図1】



【図3】



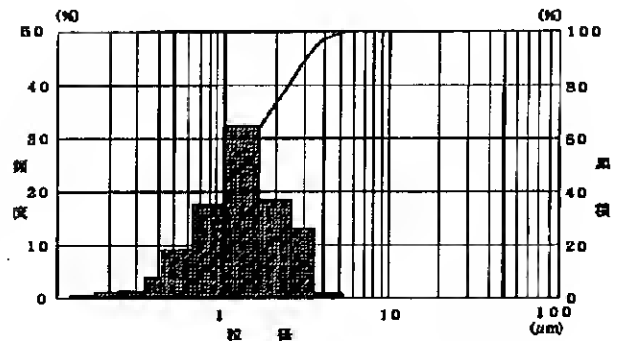
【図5】



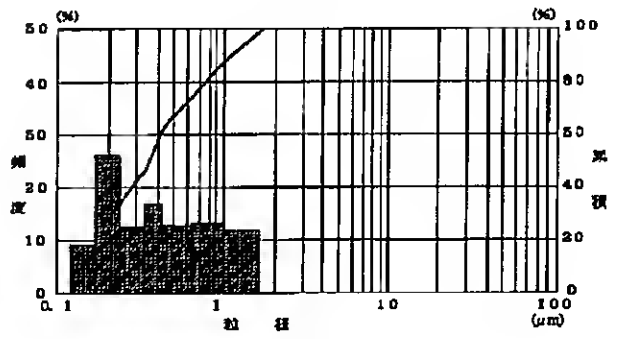
* 【図1】 実施例1の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。
 【図2】 実施例2の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。
 【図3】 実施例3の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。
 【図4】 実施例4の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。
 【図5】 実施例5の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。
 【図6】 比較例1の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。
 【図7】 比較例8の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。
 【図8】 比較例14の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。

10 【図9】 比較例15の樹脂粒子の粒径分布を説明する図。
 *

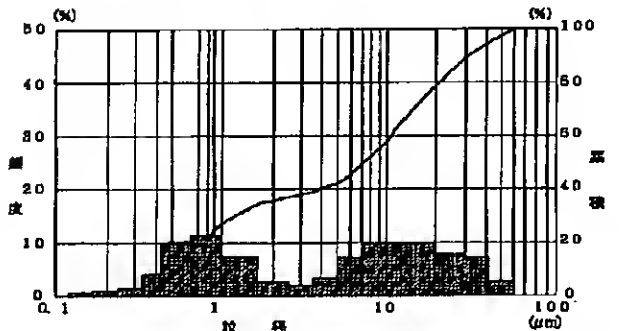
【図2】



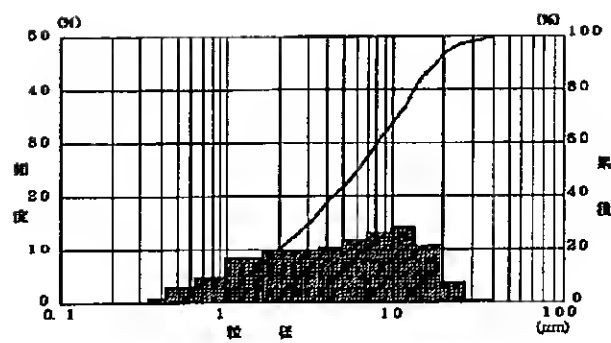
【図4】



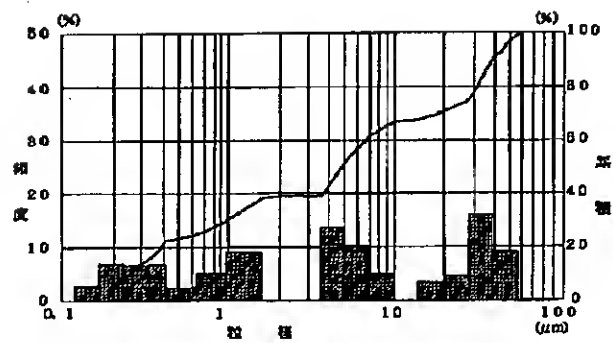
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

